

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00109591.9

[43] 公开日 2002 年 1 月 16 日

[11] 公开号 CN 1331065A

[22] 申请日 2000.6.28 [21] 申请号 00109591.9
[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化工科
学研究院
[72] 发明人 何奕工 贺玉峰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种固体酸催化的异构烷烃与烯烃的烷基化方法

[57] 摘要

一种异构烷烃与烯烃的烷基化方法,该方法包括将 C₄ ~ C₆ 异构烷烃与 C₃ ~ C₆ 单键烯烃所组成的原料混合物在烷基化反应条件下与一种固体酸催化剂接触,其特征在于在所设原料中含有 10 ~ 3000ppm 的含强电负性元素的化合物,优选卤化氢作为反应助剂。该方法具有烷基化油收率高,反应选择性好 的优点。

ISSN 1000-8424

权利要求书

1、一种异构烷烃与烯烃的烷基化方法，该方法包括将 $C_4 \sim C_6$ 异构烷烃与 $C_3 \sim C_6$ 单键烯烃所组成的原料混合物在烷基化反应条件下与一种固体酸催化剂接触，其特征在于在所说原料中含有10-3000ppm的含强电负性元素的化合物作为反应助剂。

2、按照权利要求1的方法，其中所说强电负性元素为卤素。

3、按照权利要求1的方法，其中所说含强电负性元素的化合物为卤化氢或者在烷基化条件下能分解为卤化氢的无机或有机化合物。

4、按照权利要求3的方法，其中所说有机化合物为具有2~8个碳原子的一或二卤代的烷烃。

5、按照权利要求1或3的方法，其中所说含强电负性元素的化合物为氟化氢或者氯化氢。

6、按照权利要求1的方法，其中所说 $C_4 \sim C_6$ 异构烷烃为异丁烷，所说 $C_3 \sim C_6$ 单键烯烃为丁烯。

7、按照权利要求1的方法，其中所说烷基化反应条件是反应温度为10-350℃，反应压力为0.5-10.0 MPa，异构烷烃与烯烃的摩尔比为2-100，反应原料的重量空速为0.1-20小时⁻¹。

8、按照权利要求7的方法，其中所说烷基化反应条件是反应温度为从异构烷烃的临界温度到300℃，反应压力为从异构烷烃的临界压力到10.0MPa，异构烷烃与烯烃的摩尔比为10-90，反应原料的重量空速为0.5-8.0小时⁻¹。

9、按照权利要求1的方法，其中所说固体酸催化剂为负载型杂多酸催化剂、负载或不负载的杂多酸盐催化剂、沸石分子筛催化剂、 SO_4^{2-} /氧化物固体超强酸催化剂、负载型Brönsted-Lewis共轭固体超强酸催化剂、或者Brönsted酸或Lewis酸处理的氧化物或分子筛催化剂。

10、按照权利要求9的方法，其中所说固体酸催化剂为负载型杂多酸催化剂、负载或不负载的杂多酸盐催化剂、负载型Brönsted-Lewis共轭固体超强酸催化剂、或者Lewis酸处理的氧化物催化剂。

11、按照权利要求9的方法，其中所说负载型杂多酸催化剂由多孔无机载体和一种杂多酸组成，其中所说杂多酸通式为 $H_{8-n}[AM_{12}O_{40}]$ ，其中A为P或Si，M为W或Mo，n为A的价态，其值为4或5；所说多孔无机载体为包括活性炭、氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化钛、天然或人工合成的硅铝酸盐沸石、碳纤维、天然粘土等在内的多孔无机载体，或者是它们的混合物。

12、按照权利要求11的方法，其中所说多孔无机载体为氧化硅、氧化铝或者它们的混合物。

13、按照权利要求9的方法，其中所说负载型Brönsted-Lewis共轭固体超强酸催化剂由40-95重%的一种多孔无机载体和负载其上的1-60重%的一种杂多酸以及0.3-15重%的一种路易斯酸所组成；其中所说杂多酸和多孔无机载体的定义与权利要求11中对杂多酸和多孔无机载体的定义相同；所说路易斯酸选自 $AlCl_3$ 、 BF_3 或者 XF_5 ，其中X为P、As、Sb或者Bi。

一种固体酸催化的异构烷烃与烯烃的烷基化方法

本发明涉及一种以固体酸为催化剂的异构烷烃与烯烃的烷基化方法，特别是异丁烷与丁烯的烷基化方法。

目前，有许多在低温下采用固体酸催化剂的烃转化工艺，如烷基化(异构烷烃与烯烃的烷基化、苯与烯烃的烷基化)、异构化(C_4 , C_5 , C_6 低碳正构烷烃的异构化、低碳烯烃的异构化)、烯烃低聚、加氢异构化等。在这些低温烃转化反应工艺中需要采用具有强酸性质的固体酸催化剂，如：负载型杂多酸催化剂、负载型杂多酸盐催化剂、沸石分子筛催化剂、 SO_4^{2-} /氧化物超强酸催化剂、负载型Brönsted-Lewis共轭固体超强酸催化剂、固体聚合离子交换树脂和Brönsted 或 Lewis酸处理的氧化物或分子筛催化剂。这些固体酸催化剂在烃转化反应中都按正碳离子反应机理进行烃转化反应。

所说的异构烷烃与烯烃的烷基化反应方法是指 C_4 — C_6 异构烷烃与 C_3 — C_6 的单键烯烃反应生成异构的长链烷烃。该烷基化反应的产物，如异丁烷与丁烯烷基化反应生成的 C_8 异辛烷具有高的辛烷值和低的Reid蒸汽压，是一种性能优异的汽油调和组分。

目前工业上采用的用于上述异构烷烃与烯烃的烷基化反应过程的催化剂是浓度为95%左右的 H_2SO_4 或HF。其中 H_2SO_4 烷基化方法在低温(反应温度10℃左右)下进行，可以防止烯烃的叠合反应。 H_2SO_4 法烷基化过程中将产生大量废酸，较难再生使用，如果排放，将造成严重的环境污染。HF法也在较低温度(一般为20~40℃)下进行。HF较易挥发，容易造成环境污染和设备腐蚀。工业上采用 H_2SO_4 和HF法生产烷基化油已有几十年历史，详细的讨论可见“Alkylation of isobutane with C_4 olefins”，Ind.Eng.Chem.Res.,27,381—379(1988), Handbook of Petroleum Refining Processes, 1,23—28(1986)和《中国炼油技术》，中国石化出版社，206~217(1991)。

由于 H_2SO_4 和 HF 液体强酸严重污染环境，采用固体酸来取代它们作为烷基化反应的催化剂已成为国际上催化领域中研究者的重大研究课题。近年来，用于上述烷基化方法的各种固体酸催化剂已有许多报道，如JP01,245,853、US3,962,133、US4,116,880、GB1,432,720、GB1,389,237公开的 SO_4^{2-} /氧化物超强酸催化剂；US5,220,095、US5,731,256、US5,489,729、US5,364,976、US5,288,685、EP0,714,871公开的 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ /氧化硅催化剂；US5,391,527、US5,739,074公开的 $\text{Pt-AlCl}_3\text{-KCl/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂；US5,157,196、US5,190,904、US5,346,676、US5,221,777、US5,120,897、US5,245,101、US5,012,033、US5,157,197、CN1,062,307、WO95,126,815公开的路易斯酸如 SbF_5 、 BF_3 、 AlCl_3 负载的催化剂；CN1184797A、CN1232814A、US5,324,881、US5,475,178公开的负载型杂多酸催化剂；US3,549,557、3,644,565、3,647,916、3,917,738、4,384,161公开的分子筛催化剂等。

WO94/03415公开了一种烷烃与烯烃的烷基化方法，该方法包括于烷基化反应条件下，在一种结晶微孔材料存在下，将一种含烯烃原料与一种含异构烷烃的原料接触，烷基化反应条件包括温度在所述原料主要组分的临界温度或临界温度以上，压力在所述原料主要组分的临界压力或临界压力以上。所述结晶微孔材料包括各种沸石和层状材料，所述沸石包括ZSM系列沸石、offretite沸石、MCM沸石、丝光沸石、REY沸石等，所述层状材料包括层状硅酸盐、层状粘土等。如以MCM系列沸石为催化剂时，采用该方法可提高丁烯的转化率并提高催化剂的活性稳定性，但采用该方法烯烃转化率仍然较低。

CN1125639A公开了一种异丁烷与烯烃的烷基化方法，该方法包括将 PW_{12} 、 PMo_{12} 、 SiW_{12} 、 $\text{PW}_{12}\text{Mo}_{12-n}$ ($n=1-11$)等杂多酸按10-70%溶解于低碳脂肪酸、酯、酮、醚、醇或脂肪酸和脂肪醇的混合液等溶剂中制成催化剂用于催化异丁烷与丁烯的烷基化反应，反应在10-70℃进行，烷烯比为1.5-18。采用该方法虽避免了硫酸或氢氟酸作催化剂时对设备的强腐蚀，但反应在液相中进行，带来了反应产物与所述溶剂分离的问题，同时用该方法进行异丁烷

与丁烯的烷基化反应时烯烃转化率和烷基化油收率较低。

CN1184797A公开了一种异丁烷与丁烯的烷基化方法，该方法采用磷钨、磷钼、硅钨、硅钼杂多酸的碱金属或铵盐为催化剂，碱金属离子和铵离子的变动范围(克分子)为磷系列0.5-3.0，硅系列0.5-4.0。

US5,324,881公开了一种异构烷烃与烯烃的烷基化方法，该方法包括在烷基化条件下，在一种负载型杂多酸催化剂的存在下，将异构烷烃与烯烃进行反应，得到烷基化产物。所述杂多酸含有至少一种选自下组中的元素作为其中心元素：P、Si、B、Ge、As、Ti、Zr、Mn、F、V、Ce、Th，并含有至少一种选自下组中的元素作为其配位元素：Mo、W、V、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Fe。

CN1232814A公开了一种低碳异构烷烃与烯烃的烷基化方法，该方法使用负载型杂多酸催化剂，并在温度不低于异构烷烃的临界温度，压力不低于异构烷烃的临界压力的条件下进行反应，具有烯烃转化率和烷基化油收率较高的优点，同时催化剂的活性稳定性有所改善。

CN1246467A公开了一种低碳异构烷烃与烯烃的烷基化方法，其特征在于所使用的催化剂由40~95重%的一种多孔无机载体和负载其上的1~60重%的一种Brönsted酸以及0.3~15重%的一种Lewis酸所组成，其中所说Brönsted酸为一种杂多酸或者一种无机矿物酸，所说路易斯酸选自 AlCl_3 、 BF_3 或者 XF_5 ，其中X为P、As、Sb或者Bi。采用该方法时催化剂活性组分不易流失，而且反应转化率和选择性都较高。

本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种固体酸催化的异构烷烃与烯烃的烷基化方法，使烷基化反应的选择性尤其是三甲基戊烷的收率能有明显的提高。

本发明的发明人意外地发现，如果在烷基化反应的反应物料混合物中加入含强电负性元素的有机或无机化合物或其混合物作为反应助剂，并选择合适的反应条件进行异构烷烃和烯烃的烷基化反应，可以较大地改善反应的选择性尤其是三甲基戊烷的收率，并可以提高烷基化油的收率，同时提高催化

剂的运转周期。

本发明所提供的异构烷烃与烯烃的烷基化方法包括将 $C_4 \sim C_6$ 异构烷烃与 $C_3 \sim C_6$ 单键烯烃所组成的原料混合物在烷基化反应条件下与一种固体酸催化剂接触，其特征在于在所说原料中含有5-5000ppm，优选10-3000ppm，更优选10-2000ppm的含强电负性元素的有机或无机化合物或其混合物。

本发明提供的方法中所说强电负性元素优选的为卤素，所说含强电负性元素的有机或无机化合物优选的为卤化氢或者在烷基化条件下能分解为卤化氢的无机或有机化合物。一般来说所有在烷基化条件下能分解为卤化氢的无机或有机化合物都可以用于本发明，但优选的无机化合物为卤化氢如HF、HCl、HBr和HI，更优选的为HF或HCl；优选的有机化合物为具有2~8个碳原子的含卤素的有机化合物。所说含强电负性元素的有机或无机化合物也可以是上述化合物中的二种或二种以上的混合物。

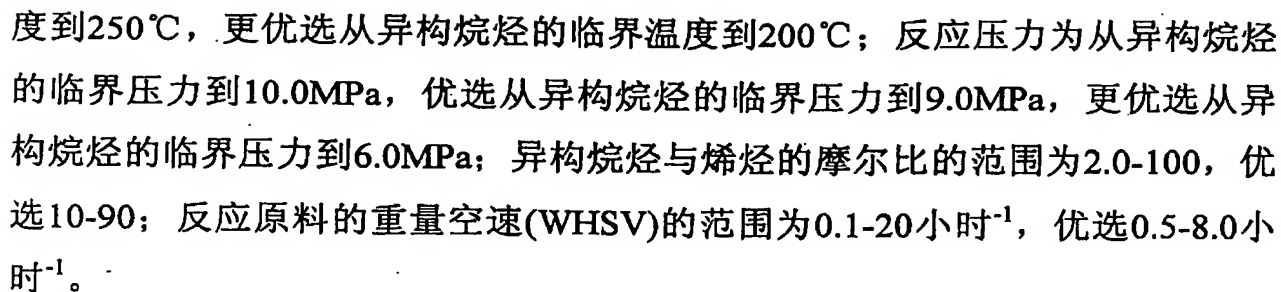
本发明提供的方法中所说有机化合物包括，但不限于，具有2~8个碳原子的一或二卤代的烷烃，例如一氟乙烷，一氯乙烷，1-氟丙烷，1-氯丙烷，2-氟丙烷，1-氟丁烷，1-氯丁烷，1-溴丁烷，2-氟丁烷，1,3-二氟丁烷，1,3-二氯丁烷，1-氟异戊烷，1-氟己烷，2-氟己烷，1-氟庚烷，1-氟辛烷，2-氟辛烷，1-氯辛烷，氟代异辛烷等；

本发明提供的方法中所说含强电负性元素的有机或无机化合物最优选的为氟化氢或者氯化氢。

本发明提供的方法中所说 $C_4 \sim C_6$ 异构烷烃最优选的为异丁烷，所说 $C_3 \sim C_6$ 单键烯烃最优选的为丁烯-1或丁烯-2或其混合物。

本发明提供的方法中所说烷基化反应条件没有特别的限制，优选的是采用现有技术中已有的烷基化反应条件，例如反应温度为10-350℃，反应压力为0.5-10.0 MPa，异构烷烃与烯烃的摩尔比范围为2-100，反应原料的重量空速为0.1-20小时⁻¹。

本发明提供的方法中所说烷基化反应条件更优选的是采用超临界反应条件，即反应温度为从异构烷烃的临界温度到300℃，优选从异构烷烃的临界温



本发明提供的方法中所说固体酸催化剂可以是现有技术中已公开的用于异构烷烃与烯烃的烷基化反应的各种固体酸催化剂，包括负载型杂多酸催化剂、负载或不负载的杂多酸盐催化剂、沸石分子筛催化剂、 SO_4^{2-} /氧化物超强酸催化剂、负载型Brönsted-Lewis共轭固体超强酸催化剂、固体聚合离子交换树脂、以及Brönsted酸或Lewis酸处理的氧化物或分子筛催化剂。在这些催化剂中，优选的是负载型杂多酸催化剂、负载或不负载的杂多酸盐催化剂、负载型Brönsted-Lewis共轭固体超强酸催化剂、和Lewis酸处理的氧化物催化剂，更优选的是负载型杂多酸催化剂和负载型Brönsted-Lewis共轭固体超强酸催化剂。

本发明提供的方法中所说负载型杂多酸催化剂由多孔无机载体和一种杂多酸组成，其中所说杂多酸通式为 $H_{8-n}[AM_{12}O_{40}]$ ，其中A为P或Si，M为W或Mo，n为A的价态，其值为4或5；所说多孔无机载体为常规的多孔无机载体，包括活性炭、氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化钛、天然或人工合成的硅铝酸盐沸石、碳纤维、天然粘土等，或者是它们的混合物，其中优选的是氧化硅、氧化铝或者它们的混合物；这种催化剂在CN1232814A中已有描述，在此将该文献作为本发明的参考。本发明提供的方法中所说负载或不负载的杂多酸盐催化剂与上述催化剂类似，所不同的是其中所说杂多酸盐为上述杂多酸的碱金属盐或铵盐。

本发明提供的方法中所说负载型Brønsted-Lewis共轭固体超强酸催化剂如CN1246467A所描述，在此将该文献作为本发明的参考；其中优选的是由40-95重%的一种多孔无机载体和负载其上的1-60重%的一种杂多酸以及0.3-15重%的一种路易斯酸所组成；其中所说杂多酸和多孔无机载体的定义与上面对

杂多酸和多孔无机载体的定义相同；所说路易斯酸选自 AlCl_3 、 BF_3 或者 XF_5 ，其中X为P、As、Sb或者Bi。这种催化剂在CN1246467A中已有描述，在此将该文献作为本发明的参考。

本发明提供的方法中所述的其他催化剂均是现有技术中所公开的常规的用于低碳异构烷烃与烯烃烷基化反应的催化剂，本发明对其没有特别的限制。例如，可以使用JP01,245,853、US3,962,133、US4,116,880、GB1,432,720、GB1,389,237公开的 SO_4^{2-} /氧化物超强酸催化剂；US5,220,095、US5,731,256、US5,489,729、US5,364,976、US5,288,685、EP0,714,871公开的 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ /氧化硅催化剂；US5,391,527、US5,739,074公开的Pt- AlCl_3 -KCl/ Al_2O_3 催化剂；US5,157,196、US5,190,904、US5,346,676、US5,221,777、US5,120,897、US5,245,101、US5,012,033、US5,157,197、CN1,062,307、WO95,126,815公开的路易斯酸如 SbF_5 、 BF_3 、 AlCl_3 负载的氧化物催化剂；US3,549,557、3,644,565、3,647,916、3,917,738、4,384,161公开的含 β -ZSM-5等分子筛的催化剂等；这些文献在此都作为本发明的参考。

本发明提供的异构烷烃与烯烃的烷基化方法可在各种反应器中进行，如固定床反应器、间歇釜式反应器、移动床反应器、流化床反应器或三相泥浆床反应器。物料的流动方式可以是上行式也可以是下行式。

本发明提供的异构烷烃与烯烃的烷基化方法由于在反应原料混合物中加入含强电负性元素的助剂，当反应原料在烷基化反应中与固体酸催化剂接触时，含强电负性元素的助剂与酸性活性中心发生相互作用，改善了固体酸催化剂原有的酸性性质，如酸强度、酸性分布和酸中心密度等；其结果是改变了固体酸催化剂在烷基化反应中的催化性能，使得烷基化反应的选择性尤其是三甲基戊烷的收率明显提高，并可以提高烷基化油的收率；同时由于产物烷基化油中烯烃的含量降低，减少了催化剂表面的积炭，从而可提高催化剂的运转周期。

下面的实施例将对本发明做进一步的说明，但本发明并不受这些实施例的限制。在这些实施例和对比例中，烷基化反应过程是在一套可装50ml催化

剂的固定床反应系统中进行的。该反应系统由下列三部分组成：

1、进料计量系统：采用精密计量泵(美国TSP公司出品)从反应原料罐中将异丁烷和丁烯的混合物输入反应器中。进料量由反应原料罐下的精密电子天平计量，保证了稳定、准确的进料量。

2、反应系统：反应器可以装25ml催化剂，加热炉的恒温区域保证催化剂床层的温度均一和恒定。反应器中催化剂床层的温度由英国West控温仪表控制。反应器的压力由高精密压力控制器(美国Anaheim公司出品)控制。确保了反应器中温度和压力的稳定和准确。

3、分离和分析系统：反应产物和未反应的物料经过高压和低压两级分离器将液相反应产物(烷基化油)和气相未反应的物料(异丁烷和烯烃)分开，未反应的物料通过在线气相色谱定时分析，烷基化油定时取出由另外一台色谱分析全组成。

分析方法：采用SP-3420色谱在线分析气相产物的组成，色谱柱为50m×0.2mm的OV-01毛细管交联柱，用HP-5890(美国惠普公司出品)色谱分析烷基化油从C₃~C₁₂的全组成。色谱柱为50m×0.2mm的OV-01毛细管柱。

实施例1-3

按照本发明提供的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。

称取5.24g磷钨酸(H₃PW₁₂O₄₀·22H₂O，分析纯，北京化工厂出品)溶于35ml去离子水中，配成H₃PW₁₂O₄₀水溶液。将18.5g粒度为20-40目的硅胶(SiO₂，青岛海洋化工厂出品)放入抽滤瓶中，在0.095兆帕真空度和75℃下处理1.0小时，降温到室温，在保持真空的条件下加入配好的H₃PW₁₂O₄₀溶液搅拌均匀，浸渍1.0小时，然后在100℃真空干燥4小时，得到含20重% H₃PW₁₂O₄₀和80重%硅胶的负载型杂多酸催化剂，记为20% H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂，该催化剂的比表面为380m²/g。催化剂的比表面采用低温氮吸附BET法测定(下同)。

称取10.0g上述20% H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂催化剂，装入一个50ml固定床反应器

中，通入氮气流。升温、升压到反应所需的温度和压力，将表1所列异丁烷和丁烯原料按所需烷烯摩尔比混合均匀后，用精密计量泵按照预定流量泵入反应器进行反应并同时关闭氮气流，等反应稳定后，用SP-3420气相色谱仪(色谱柱为50m×0.2mm的OV-01毛细管交联柱)定时分析反应尾气的组成，并按定时取出液体产物用HP-5890气相色谱仪(色谱柱为50m×0.2mm的OV-01毛细管柱)分析其组成。各实施例的反应条件如表2所示，其中所说原料烷烯比是指混合后的原料中异构烷烃与单烯烃的实际摩尔比。在反应原料混合物中加入100 ppm的HF作为反应助剂。

表1

异丁烷原料组成(重%)		丁烯原料组成(重%)	
丙烷	2.31	1-丁烯+异丁烯	2.91
异丁烷	95.1	正丁烷	11.54
正丁烷	1.54	顺丁烯-2	59.03
丁烯	1.95	反丁烯-2	25.66
		异丁烯	0.86
杂质		杂质	
H ₂ O	34ppm	H ₂ O	40ppm
S	<1.0mg/m ³	S	<1.0mg/m ³
丁二烯	75ppm	丁二烯	5ppm

反应结果列于表2中。可以看出烷基化反应经过720小时以后，催化剂活性(C₄烯烃转化率)仍保持100%。RON和MON值是根据文献Huston和Logan “Estimate Alkyl Yield and Quality”, 烃加工, 1975年9月, 107-108页的方法, 由气相色谱分析得出。由表2 结果可知, 固体酸烷基化反应产物—烷基化油中的C₈异构烷烃组分的量甚至高于硫酸烷基化法(见对比例1)。与反应物料中不含反应助剂的烷基化反应结果(见对比例2)相比, 烷基化反应的选择性好, 生成更多的目的C₈产物。

对比例1

本对比例说明用硫酸作为催化剂进行异丁烷与丁烯的烷基化的结果。

用73.3g(40ml)浓度为95%的 H_2SO_4 为催化剂，在釜式反应器中进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。在反应器压力(氮气压力)为7.0atm下，加入18.0g异丁烷。然后在强烈搅拌下反应温度为10℃时，加入3.48g丁烯。反应持续进行3.0小时，然后用气相色谱分析釜中气相组成和液相产物的组成。反应物料见表1。反应的结果列于表2中。

对比例2

本对比例说明原料中不含电负性元素作为反应助剂时的烷基化效果。

催化剂、反应条件和过程同实施例1，反应物料为实施例1中的反应物料，但是不含HF反应助剂。反应的结果列于表2中。

表2

		实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2
反应条件	温度, °C	145	50	230	10	145
	压力, MPa	4.0	2.5	6.0	0.7	4.0
	重量空速, 小时 ⁻¹	3.5	3.5	3.5	--	3.5
	烷/烯摩尔比	22.0	22.0	22.0		22.0
	原料中HF, ppm	100	100	100	0	0
取样时间, 小时		48	400	720	3	150
C ₄ = 烯烃转化率, 重量%		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
烷基化油收率, g/g		2.02	2.00	2.01	2.01	1.98
产物分布, 重量%						
C ₅		4.25	2.05	4.51	5.63	4.12
C ₆		3.40	4.29	3.23	6.05	4.20
C ₇		5.42	4.42	6.25	5.63	6.21
C ₈		84.64	84.23	82.27	77.79	70.87
C ₉ ⁺		2.82	5.51	3.74	4.90	14.6
C ₈ ⁼		0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
TMP/ DMH*		5.45	5.40	5.31	5.64	3.01

*: TMP: 三甲基戊烷; DMH: 二甲基己烷

实施例4

在表 1 所示的烷基化反应原料烷烃和烯烃的混合物中加入1500ppm的HF，按照表3所列反应条件和与实施例1相同的反应步骤进行烷基化反应，所得结果列于表3中。

实施例5

在表 1 所示的烷基化反应原料烷烃和烯烃的混合物中加入500ppm的1-氟代丁烷，按照表3所列反应条件和与实施例1相同的反应步骤进行烷基化反应，所得结果列于表3中。

表3

		实施例4	实施例5
反应条件	温度, °C	145	145
	压力, MPa	4.0	4.0
	重量空速, 小时 ⁻¹	5.5	1.5
	烷/烯摩尔比	60.0	22.0
	原料中助剂含量	HF, 1500ppm	氟代丁烷, 500ppm
取样时间, 小时		160	180
C ₄ ⁼ 烯烃转化率, 重量%		100.0	100.0
烷基化油收率, g/g		2.01	2.02
产物分布, 重量%			
C ₅		4.05	4.11
C ₆		3.79	3.13
C ₇		6.42	5.86
C ₈		83.23	83.87
C ₉ ⁺		2.51	3.03
C ₈ ⁼		0.00	0.00
TMP/ DMH [*]		5.31	5.29

实施例6-7

称取5.24g硅钨酸(H₄SiW₁₂O₄₀ · 22H₂O, 分析纯, 北京化工厂出品)溶于



35ml去离子水中，配成 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液。将18.5g粒度为20-40目的硅胶(SiO_2 ，青岛海洋化工厂出品)放入抽滤瓶中，在0.095兆帕真空度和75℃下处理1.0小时，降温到室温，在保持真空的条件下加入配好的 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液搅拌均匀，浸渍1.0小时，然后在100℃真空干燥4小时，得到含20重% $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和80重%硅胶的负载型杂多酸催化剂，记为20% $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ，催化剂的比表面为 $376\text{m}^2/\text{g}$ 。

用10.0g上述20% $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 作为催化剂，在表1所示的烷基化反应原料烷烃和烯烃的混合物中加入100ppm的HCl或者800ppm的1-氟辛烷，按照表4所列反应条件和与实施例1相同的反应步骤进行烷基化反应，所得结果列于表4中。

表4

		实施例6	实施例7
反应条件	温度，℃	175	145
	压力，MPa	5.0	4.0
	重量空速，小时 ⁻¹	3.5	3.5
	烷/烯摩尔比	22.0	22.0
	原料中助剂含量	HCl, 100ppm	1-氟辛烷, 800ppm
取样时间，小时		48	200
C ₄ ⁼ 烯烃转化率，重量%		100.0	100.0
烷基化油收率，g/g		2.01	2.00
产物分布，重量%			
C ₅		3.89	4.01
C ₆		4.19	4.45
C ₇		5.47	5.68
C ₈		82.36	81.48
C ₉ ⁺		4.09	4.38
C ₈ ⁼		0.00	0.00
TMP/DMH		5.39	5.27

实施例8

以制备 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 为例,说明各种杂多酸盐的制备方法和烷基化反应的效果。

将22.81g磷钨酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$, 北京新华化学试剂厂产品, 分析纯)和2.85g Cs_2CO_3 (北通化工厂产品, 分析纯)分别配成0.35和0.87摩尔浓度的溶液, 在强烈搅拌下, 将 Cs_2CO_3 溶液缓慢地滴加入 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液中, 待 Cs_2CO_3 溶液滴加完毕后, 继续搅拌30分钟, 然后将得到的白色沉淀在 50°C 干燥24小时, 得到分子式为 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的杂多酸盐。将该制备好的 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 磨细, 在压片机上压片, 然后破碎成小颗粒, 过筛, 取20~40目的颗粒作为催化剂用于烷基化反应。

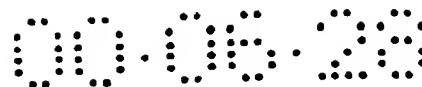
重复实施例1的烷基化反应步骤, 所不同的是其中的催化剂用上述制备的 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 催化剂代替。所得反应结果都列于表5中。

对比例3

重复实施例8的烷基化反应步骤, 所不同的是烷基化原料中不含HF。所得结果列于表5中。

表5

	实施例8	对比例3
取样时间, 小时	120	130
原料中HF含量, ppm	100	0
C_4^- 烯烃转化率, 重量%	100.0	100.0
烷基化油收率, g/g	2.01	1.98
产物分布, 重量%		
C_5	3.15	4.33
C_6	3.99	3.83
C_7	5.72	6.88
C_8	77.63	68.93
C_9^+	9.51	16.03
C_8^-	0.00	0.00
TMP/ DMH	4.81	3.29



实施例9

该实施例使用的固体酸烷基化催化剂是B-L共轭超强酸(B: Brönsted酸, 这里是 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; L: Lewis酸, 这里是 SbF_5)催化剂。该催化剂的制备方法如下: 按实施例1中的方法先制备20% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 催化剂, 然后将10.0g该20% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 装入固定床反应器中, 用空速为 120小时^{-1} 的氮气流在 100°C 处理4小时, 然后降温到 50°C , 使氮气流经一个装有 SbF_5 的储存瓶, 携带 SbF_5 流经上述催化剂, 时间为3.5小时, 使 SbF_5 与杂多酸相互作用得到B-L酸, 最后用氮气流吹扫1.0小时, 制得 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-SbF}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂用于烷基化反应。

使用上述 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-SbF}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂, 按照表6所列反应条件和与实施例1相同的反应步骤进行烷基化反应, 所得结果列于表6中。

对比例4

重复实施例9的烷基化反应步骤, 所不同的是烷基化原料中不含HF。所得结果列于表6中。

表6

		实施例9	对比例4
反应条件	反应温度, $^\circ\text{C}$	30	30
	反应压力, MPa	2.5	2.5
	重量空速, 小时^{-1}	3.10	2.81
	烷/烯摩尔比	22.0	22.0
	原料中HF含量, ppm	100	0
取样时间, 小时		50	100*
C_4^- 烯烃转化率, 重量%		100.0	100.0
烷基化油收率, g/g		2.02	1.99
产物分布, 重量%			
C ₅		3.41	2.99
C ₆		3.56	3.54
C ₇		4.89	5.12
C ₈		84.23	73.77
C ₉ ⁺		3.91	14.58
C ₈ ⁼		0.00	0.00
TMP/ DMH		5.44	4.01

实施例10

将20.0 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 氯化氧锆(分析纯, 北京化工厂)溶在180 ml水中, 在室温和搅拌条件下向其中缓慢滴入25%氨水溶液, 直至溶液的pH值为10.5, 停止滴加氨水和搅拌, 室温老化24小时, 然后用蒸馏水洗涤、过滤至无 Cl^- 离子, 100°C 干燥5小时, 得到固体 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 。配制1.0M硫酸溶液, 按10ml硫酸溶液 / 1g $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的比例用1.0M硫酸溶液浸渍 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 固体4.0小时, 过滤掉多余的酸液, 100°C 干燥3小时, 然后在 550°C 培烧4.0小时, 得到 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ 固体超强酸。将制备好的 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ 固体超强酸磨成细粉, 在压片机上压片, 然后破碎成小颗粒, 过筛, 取20~40目的颗粒作为烷基化反应的催化剂。

以上述 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ 固体超强酸为催化剂, 按照与实施例1相同的反应步骤进行烷基化反应, 所得结果列于表7中。

对比例5

重复实施例10的烷基化反应步骤, 所不同的是烷基化原料中不含HF。所得结果列于表7中。

表7

	实施例10	对比例5
取样时间, 小时	40	40
原料中HF含量, ppm	100	0
C_4^- 烯烃转化率, 重量%	100.0	100.0
烷基化油收率, g/g	2.00	1.98
产物分布, 重量%		
C_5	4.22	4.39
C_6	4.17	4.59
C_7	6.42	6.98
C_8	72.44	65.11
C_9^+	12.75	18.93
C_8^-	0.00	0.00
TMP/ DMH	4.25	3.01

实施例11

将30.0g Na β 分子筛(抚顺石油三厂 催化剂厂生产)与硝酸铵和水按1:0.5:10混合成浆液, 90℃搅拌交换0.5小时, 然后过滤、洗涤。重复三次同样的铵交换过程, 将滤饼在110℃干燥3小时, 然后在550℃培烧6小时, 得到H β 分子筛。将制备好的H β 分子筛磨成细粉, 在压片机上压片, 然后破碎成小颗粒, 过筛, 取20~40目的颗粒作为烷基化催化剂。

以上述H β 分子筛为催化剂, 按照与实施例1相同的反应步骤进行烷基化反应, 所得结果列于表8中。

对比例6

重复实施例11的烷基化反应步骤, 所不同的是烷基化原料中不含HF。所得结果列于表8中。

表8

	实施例11	对比例6
取样时间, 小时	36	36
原料中HF含量, ppm	100	0
C ₄ ⁼ 烯烃转化率, 重量%	100.0	100.0
烷基化油收率, g/g	2.00	1.95
产物分布, 重量%		
C ₅	4.79	5.01
C ₆	5.14	5.25
C ₇	6.62	7.25
C ₈	70.88	60.07
C ₉ ⁺	11.98	20.53
C ₈ ⁼	0.59	1.89
TMP/ DMH	3.37	2.78

Abstract of CN1331065

A solid acid catalytic process for alkylating isomeric paraffin and olefin features that the raw materials mixture composed of C4-C6 isomeric paraffin and C3-C6 single-bond olefin is in contact with a solid acid catalyst under the alkylating reaction condition, and said raw materials include a 10-3000 ppm compound containing strong electrically negative element as assistant, where hydrogen halide is preferable. Its advantages include high output rate of alkylated oil and high reaction selectivity.